



PCT

Your Ref.: # 71-501

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B29B 9/06		A1	(11) 国際公開番号 WO99/12714
			(43) 国際公開日 1999年3月18日(18.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04007 (22) 国際出願日 1998年9月7日(07.09.98) (30) 優先権データ 特願平9/260844 1997年9月8日(08.09.97) JP 特願平9/260845 1997年9月8日(08.09.97) JP 特願平9/272058 1997年9月17日(17.09.97) JP 特願平10/39764 1998年2月4日(04.02.98) JP 特願平10/116110 1998年4月10日(10.04.98) JP 特願平10/116111 1998年4月10日(10.04.98) JP 特願平10/152148 1998年5月15日(15.05.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本合成化学工業株式会社(NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒531-0076 大阪府大阪市北区大淀中1丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト Osaka, (JP)		(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 国枝 誠(KUNIEDA, Makoto)[JP/JP] 〒712-8052 岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社 水島事業所 水島工場内 Okayama, (JP) 和泉宏治(IZUMI, Koji)[JP/JP] 〒712-8052 岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社 水島事業所内 Okayama, (JP) 仁宮賢二(NINOMIYA, Kenji)[JP/JP] 〒567-0052 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 大石征郎(OISHI, Yukio) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島6丁目7番3号 第6新大阪ビル1102号 Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: PROCESS FOR PREPARING PELLETS OF SAPONIFIED ETHYLENE/VINYL ACETATE COPOLYMER			
(54)発明の名称 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法			
(57) Abstract A process for continuously preparing pellets of a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer (EVOH), by continuously extruding an EVOH solution into a coagulating fluid in the form of a strand and cutting the strand, wherein the ratio of the weight X of the coagulating liquid, to the weight Y of the strand of EVOH, X/Y, is regulated to 50 to 10000. Preferably, the coagulating fluid contains 1 to 10000 ppm of carboxylic acids, 1 to 50000 ppm of carboxylic esters, or 1 to 15000 ppm of carboxylic acid salts. Further, preferably, the water content of the continuously prepared EVOH pellets is regulated to 20 to 80 % by weight, before the EVOH pellets are brought into contact with an aqueous solution (having a particular concentration) of at least one compound selected from the group consisting of boron compounds (B), acetic acid salts (C), and phosphorus compounds (D). Alternatively, the EVOH pellets thus obtained are preferably dried by the combination of stationary drying with fluidized drying.			

(57)要約

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH) の溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、ついで該ストランドを切断してペレットを連続的に製造する方法において、凝固液の重量Xと、EVOHのストランドの重量Yとの比 X/Y を50~10000に設定する。

凝固液中には、カルボン酸を1~10000 ppm、カルボン酸エステルを1~50000 ppm、またはカルボン酸塩を1~15000 ppm 含有させることが好ましい。

また、連続的に製造されたEVOHペレットの含水率を20~80重量%に調整した後、ホウ素化合物(B)、酢酸塩(C)およびリン酸化合物(D)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物の特定濃度の水溶液と接触させることが好ましい。

あるいはまた、このようにして得たEVOHペレットを、静置乾燥と流動乾燥とを組み合わせ乾燥処理することが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB ベルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZW ジンバブエ

明 細 書

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法

技術分野

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）ペレットの製造法に関するものである。さらに詳しくは、ペレットのサイズ精度に優れたEVOHのペレットが連続的に製造可能で、かつ溶融成形性に優れ、特に多層積層体とするときの溶融成形性に優れたEVOHペレットを製造する方法に関するものである。

背景技術

一般に、EVOHは、透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などの特性に優れている。そのような特性を生かして、EVOHは、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、あるいはボトルなどの容器等に成形され、利用に供されている。

EVOHペレットの製造法として、エチレンと酢酸ビニルを共重合してエチレン-酢酸ビニル共重合体を得、さらにこれをケン化して得られるEVOHのアルコール溶液もしくはアルコール/水混合溶剤溶液を、凝固液中にストランド状に押し出し、ついでそのストランドを切断してEVOHペレットとする方法が知られている。

上記のようにして得られたEVOHペレットは、通常乾燥処理が施されて製品ペレットとなる。このときのペレットの乾燥方法については、たとえば、特公昭46-37665号公報においては、EVOHを酸素含有率5%以下の不活性ガス雰囲気下に95℃以下で攪拌を伴う流動乾燥を行っている。

このようにして得られた製品ペレットは、各種製品に成形される。その成形にあたっては通常溶融成形が行われ、その成形により、フィルム状、シート状、ボトル状、カップ状、チューブ状、パイプ状等の形状に加工される。そのときの加工性（成形性）は大変重要であり、一般的には機械的強度、耐湿性、ヒートシー

ル性等を付与するためにポリオレフィン系樹脂等の基材と接着剤層を介して共押出して、積層体とすることも多い。

上述の成形性を向上させるために、EVOHにホウ素化合物を配合する方法（特開昭59-192564号公報、特開昭55-12108号公報、特公昭49-20615号公報等）や、EVOHに酢酸ナトリウム等の金属塩を含有させる方法（特開昭51-91988号公報、特開昭56-41204号公報、特開昭64-66262号公報等）が従来より提案されており、さらにはEVOHにリン酸化合物を配合すること（特開昭52-954号公報、特開平2-235952号公報等）も試みられており、本出願人も、熱安定性や溶融成形性（フィッシュアイやゲルの抑制等）の改善のために、EVOHをリン酸化合物で処理する方法（特開昭62-143954号公報）を提案している。

しかしながら、上記のEVOHペレットの製造法においては、通常、溶剤量の低減のためおよびEVOHの溶解による損失を防ぐため、凝固液とEVOHのストランドの重量比（凝固液／ストランド）は50未満と小さく設定される。しかしながら、この場合には、ストランドの切れが起こったり、ペレットサイズの精度が悪い等の欠点があることが明らかになった。そのため、従来の方法で得られたEVOHペレットを押出成形に用いた場合、押出機への仕込み量の変動、押出機の負荷変動等を生じやすくなる結果、安定した成形操作を必ずしも容易には行いがなくなる。それ故、形状が均一なEVOHペレットが望まれている。

また、EVOHの乾燥処理においても、特公昭46-37665号公報に記載の流動乾燥のみでは、EVOHのフィッシュアイの減少については効果が見られるものの、溶融成形時のトルク変動、吐出量の変化が大きく、さらには成形物の厚みの均一性についても欠点があることが明らかになり、現在、需要者は、これらの溶融成形性に優れたEVOHペレットの上市を強く望んでいる。

加えて、昨今の新たな成形物への要求性能の高まりに対応すべく、上記の特開昭59-192564号公報、特開昭55-12108号公報、特公昭49-20615号公報、特開昭51-91988号公報、特開昭56-41204号公報、特開昭64-66262号公報、特開昭52-954号公報、特開平2-235952号公報の技術について詳細に検討を重ねた結果、EVOHペレットの溶融成形にこれらの技術を適用しても、直径が0.1mm以上のフィッシュアイやゲル等の改善は認められるものの、直径が0.1mm未満の小さなものについては

必ずしも解決できるものではないこと、特に多層積層体製造時の熔融成形性については十分な考慮がなされておらず、多層積層体としたときの成形条件等により 0.1mm未満のフィッシュアイ等が発生するおそれがあることなどの問題点があり、さらなる改良が望まれることが判明した。

本発明は、熔融成形性に優れ、特に多層積層体製造時において直径が 0.1mm未満のフィッシュアイ等の発生を抑制することができ、かつロングラン成形性も良好である EVOHペレットを製造する方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH) ペレットの製造法は、EVOHの溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、ついで該ストランドを切断してペレットを連続的に製造する方法において、凝固液の重量 X と、EVOHのストランドの重量 Y との比 X/Y を 50～10000 に設定することを特徴とするものである。

この場合、凝固液中に、カルボン酸を 1～10000 ppm、カルボン酸エステルを 1～50000 ppm、またはカルボン酸塩を 1～15000 ppm 含有させることが望ましい。

そして、このようにして連続的に製造された EVOHペレットの含水率を 20～80 重量%に調整した後、ホウ素化合物 (B)、酢酸塩 (C) およびリン酸化合物 (D) よりなる群れから選ばれた少なくとも 1 種の化合物の特定濃度の水溶液と接触させることが望ましい。

また、このようにして得られた EVOHペレットを、さらに、静置乾燥と流動乾燥を組み合わせる乾燥処理を行うことが望ましい。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH) の原料となるエチレン-酢酸ビニル共重合体は、そのエチレン含有量が 15～60 モル%、特に 20～55 モル%であることが好ましい。エチレン含有量が 15 モル%未満では、EVOHにしてから凝固液中でストランド状に析出させる場合、析出が不完全で、ストランドの一部が溶出してしまい、また EVOHの溶液を均一

溶液状態に保つために加圧したり高温に加熱することが必要であるので操作上も好ましくなく、さらにはEVOHとしたときの高湿時のガスバリアー性や熔融成形性が低下して、実用上も好ましくない。一方、エチレン含有量が60モル%を越えると、ケン化してEVOHとしたときに均一溶液の調製が困難となって、目的とするストランドが得られず、さらには十分なガスバリアー性も得られず、実用上も好ましくない。

上記エチレン-酢酸ビニル共重合体は、エチレンおよび酢酸ビニル以外に、これらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合成分として含有しても差し支えない。該単量体としては、たとえば、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類、あるいはその塩あるいはモノまたはジアルキルエステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩；アルキルビニルエーテル類；N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド；ジメチルアリルビニルケトン；N-ビニルピロリドン；塩化ビニル、塩化ビニリデン；ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテル等のポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル；ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート；ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル）エステル；ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル；ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン；などがあげられる。

本発明に用いるEVOHは上記の如きエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるものであるが、このときのケン化反応はアルカリ触媒の共存下に実施され、アルカリ触媒としては、ポリ酢酸ビニルやエチレン-酢酸ビニル共重合

体のアルカリ触媒によるケン化反応に使用される従来公知の触媒をいずれも使用することができる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート、セーフトキシカリウムなどのアルカリ金属アルコラート、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 10]ウンデセン-7 (DBU) に代表される強塩基性アミン、さらには、炭酸アルカリ金属塩、炭酸水素アルカリ金属塩などがあげられる。これらの中では、取り扱いの容易さ、コスト等から水酸化ナトリウムの使用が好ましい。

アルカリ触媒の使用量は、目標とするケン化度、反応温度等により異なるが、エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル基に対して0.05当量以下、好ましくは0.03当量以下とするのが適当である。また、アルカリ触媒の代わりに、塩酸、硫酸等の酸触媒を用いることも可能である。

ケン化にあたっては、上記エチレン-酢酸ビニル共重合体を、アルコールまたはアルコール含有媒体中に通常は20～60重量%程度の濃度になるように溶解させ、アルカリ触媒、場合により酸触媒を添加して、40～140℃の温度で反応させる。

そのような溶液温度においてEVOHが析出しないように配慮すれば、EVOHの濃度は、特に制限はないものの、通常は10～55重量%、好ましくは15～50重量%となるようにすれば良い。

上記ケン化により得られるEVOHの酢酸ビニル成分のケン化度は、70～100モル%、特に80～100モル%とすることが好ましい。ケン化度が70モル%未満の場合は、EVOHのガスバリアー性、熱安定性、耐湿性等が低下するので好ましくない。

なお本発明においては、エチレン含有量およびケン化度が上記の範囲にあれば、ある組成のEVOHを単独で用いてもよく、異なる組成のEVOHを2種以上併用してもよい。

上記で得られたEVOHのアルコール溶液は、そのまま、あるいは、好ましくは直接水を加えるか、そのEVOH溶液を適宜濃縮あるいは希釈してから水を加えるかして、ストランド製造用の溶液が調製される。

この時点で、飽和脂肪族アミド（たとえばステアリン酸アミド）、不飽和脂肪酸アミド（たとえばオレフィン酸アミド）、ビス脂肪酸アミド（たとえばエチレンビスステアリン酸アミド）、脂肪酸金属塩（たとえばステアリン酸カルシウ

ム)、低分子量ポリオレフィン(たとえば分子量500~10000程度の低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレン)等の滑剤、無機塩(たとえばハイドロタルサイト)、可塑剤(たとえばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール)、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、抗菌剤、充填材、他の樹脂などを配合してもよい。

次に、上記のEVOHの溶液を凝固液中にストランド状に押し出して析出させるのであるが、溶液中のEVOHの濃度は、好ましくは10~55重量%、さらに好ましくは20~50重量%に設定される。EVOH濃度が10重量%未満では、凝固液中での凝固が困難となり、一方55重量%を越えると、得られるEVOHペレットの空隙率(多孔率)が低下し、成形時の熱安定性に悪影響を及ぼす。

上記のようにEVOH溶液はアルコールと水との混合溶剤の溶液であることが望ましいが、このときのアルコール/水の混合比は、重量で90/10~30/70、殊に80/20~40/60となるように調整することが好ましい。アルコール/水の比が90/10を越えると、溶液がやや不安定となってストランド析出時の空隙率が少し低下し、一方30/70未満では、溶液が不安定となり、EVOHの析出を招くことがある。

本発明は、上記のEVOHの溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出しするにあたり、凝固液の重量XとEVOHのストランドの重量Yとの比X/Yを調整することを最大の特徴とするものである。このときの重量比は、50~10000であることが必要であり、この重量比X/Yが50未満の場合はストランド切れ等の問題が発生し、X/Yが10000を越えると凝固液中へのEVOHの溶解による損失が大きくなって、不適當となる。この重量比X/Yの下限については、100以上、さらには200以上、殊に300以上、なかんずく500以上とすることが好ましい。この重量比の上限については、8000以下、さらには7000以下、殊に6000以下とすることが好ましい。

凝固液としては、水または水/アルコール混合溶媒；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジプロピルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル；などが用いられるが、水または水/アルコール混合溶媒が好ましい。

アルコール使用時の凝固液のアルコール濃度は、前記EVOHの溶液における

アルコール／水混合液のアルコール含量と同等かそれより低いことが好ましく、凝固液のアルコール濃度がEVOH溶液中のアルコール含量を許容範囲を越えて高くなると、凝固液中でのストランド析出時のEVOHの損失が増加し、好ましくない。

上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが用いられ、特にメタノールが好適である。

さて本発明においては、上記凝固液中にさらにカルボン酸、カルボン酸エステルおよびカルボン酸塩から選ばれた少なくとも1種を特定量含有させることが特に好ましい。以下、この点について詳細に説明する。

凝固液中にカルボン酸を含有させるときのカルボン酸の含有量は、1～10000 ppm、好ましくは50～5000 ppmである。カルボン酸の含有量が1 ppm未満ではストランドの硬化時間が長くなり、またストランドの切れを生じやすい。またカルボン酸の含有量が10000 ppmを越えても、ストランドの切れを生じやすい。

ここでカルボン酸としては、特に制限はされないものの、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸などがあげられる。特に好ましいものは酢酸である。

凝固液中にカルボン酸エステルを含有させるときのカルボン酸エステルの含有量は、1～50000 ppm、好ましくは10～10000 ppmである。カルボン酸エステルの含有量が1 ppm未満のときあるいは50000 ppmを越えるときは、ストランドの硬化時間が長くなったりストランドの切れを生じたりするなどの不都合が発生しやすい。

ここでカルボン酸エステルとしては、特に制限はされないものの、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等があげられる。特に好ましいものは酢酸メチルである。

凝固液中にカルボン酸塩を含有させるときのカルボン酸塩の含有量は、1～15000 ppm、好ましくは10～5000 ppmである。カルボン酸塩の含有量が1 ppm未満のときあるいは15000 ppmを越えるときは、ストランドの硬化時間が長くなったりストランドの切れを生じたりするなどの不都合が発生しやすい。

い。

ここでカルボン酸塩としては、特に制限はされないものの、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、ギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム等があげられる。特に好ましいものは酢酸ナトリウムである。

凝固液とEVOHストランドとの接触時間は、10秒～60分が好ましく、さらには15秒～5分が好ましい。接触時間が10秒未満では凝固液中でのストランドの硬化が不十分であり、一方60分を越えると凝固液中へのEVOHの溶解による損失が大きくなる傾向がある。

EVOHの溶液を凝固液と接触させる温度は、 -10°C ～ 40°C 、好ましくは $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ が適当であり、なるべく低温での操作が安全である。

EVOHの溶液は、任意の形状の孔、通常は円形孔を有するノズルにより凝固液中にストランド状に押し出される。

上記のノズルの形状は、特に限定されないものの円筒形状が好ましく、そのときのノズルの長さは $1\sim 100\text{ cm}$ 、好ましくは $3\sim 30\text{ cm}$ 、ノズルの内径は $0.1\sim 10\text{ cm}$ 、好ましくは $0.2\sim 5\text{ cm}$ である。特に、ノズルの長さとの内径の比（長さ／内径）が $8\sim 40$ の円筒形であることが好ましい。ノズルの厚みは、 $0.01\sim 0.5\text{ cm}$ 、好ましくは $0.1\sim 0.3\text{ cm}$ である。

ノズルの断面形状は上記の如く円形が好ましいが、場合によっては楕円形、角形、菱形、星形等でも可能である。

かくして、ノズルよりEVOHがストランド状に押し出されるわけであるが、ストランドは必ずしも一本である必要はなく、数本～数百本の間の任意の本数で押し出し可能である。

ストランド状に押し出されたEVOHは、凝固が充分進んでから切断され、ペレット化される。得られるEVOHペレットの形状に特に限定はないが、成形時の作業性や取り扱い面から、円柱状の場合は径が $1\sim 10\text{ mm}$ 、長さ $1\sim 10\text{ mm}$ のものが、また球状の場合も径が $1\sim 10\text{ mm}$ 程度のものが実用的である。

得られたEVOHペレットは、ついで、通常は水洗される。

水洗条件としては、EVOHペレットを温度 $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ の水および／または酸を含有する水の槽中で水洗する方法が通常採用される。この水洗により、EVOH中のオリゴマーや不純物が除去される。

上記のようにして本発明を実施することにより、連続的に、しかもペレットのサイズ精度に優れたEVOHペレットが得られる。

本発明においては、上記のようにして得られたEVOHペレットを、直接後述の如き2段階の乾燥処理を施すことも好ましいが、その乾燥処理の前に、ホウ素化合物(B)、酢酸塩(C)およびリン酸化合物(D)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物の特定の濃度の水溶液で処理することにより、熔融成形性、特に多層積層体における機械的強度、熱安定性、層間接着性が向上し、かつロングラン成形性も良好であるEVOHペレットを得ることができるとが判明した。このような化合物の水溶液での処理について、以下詳細に説明する。

この処理を行うときのEVOHペレットの含水率は、20～80重量%(好ましくは30～70重量%、特に35～65重量%)に調整することが必要であり、EVOHペレットの含水率が20重量%未満では、得られるEVOHペレットを熔融成形した場合に微小フィッシュアイが多発し、一方含水率が80重量%を越えると、後の乾燥工程においてEVOHペレットが融着を起こす。

上記のEVOHペレットは多孔性析出物であることが好ましい。このときの多孔性析出物とは、径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の細孔が均一に分布したマイクロポーラスな内部構造を持つもので、上記のEVOH溶液(アルコール/水混合溶媒等)を凝固浴中に押し出す際に、EVOH溶液の濃度(10～55重量%)、温度(30～80℃)、溶媒の種類(アルコール/水混合重量比=90/10～30/70)、凝固浴の温度(-10℃～40℃)、滞留時間(10秒～60分)等を調節することにより得ることができる。

ホウ素化合物(B)としては、ホウ酸またはその金属塩、たとえばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタ

ホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などがあげられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が用いられる。

酢酸塩(C)としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸バリウム、酢酸マンガン等をあげることができ、好適には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムが用いられる。

リン酸化合物(D)としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等をあげることができ、好適には、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムが用いられる。

EVOHのペレットは、前述のようにその含水率を20~80重量%に調整した後、上記の化合物の水溶液と接触されるが、このときの水溶液中の化合物の濃度は、次のように設定することが望ましい。

ホウ素化合物(B)水溶液の場合には、そのホウ素化合物(B)水溶液中のホウ素化合物(B)の含有量を、EVOHペレットに含有される水と、ホウ素化合物(B)水溶液に含有される水との合計量100重量部に対して0.001~0.5重量部(さらには0.001~0.3重量部、特に0.002~0.2重量部)とする。濃度が0.001重量部未満では、EVOHペレットにホウ素化合物(B)を所定量含有

させることが困難となり、一方 0.5重量部を越えると樹脂組成物の成形品に微小フィッシュアイが多発して本発明の目的を達成できない。このとき、0.001～0.1重量%程度のメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル等を含有していても差し支えない。

酢酸塩 (C) 水溶液の場合には、その酢酸塩 (C) 水溶液中の酢酸塩 (C) の含有量を、EVOHペレットに含有される水と、酢酸塩 (C) 水溶液に含有される水との合計量100重量部に対して0.001～0.5重量部（さらには0.005～0.4重量部、特に0.01～0.3重量部）とする。濃度が0.001重量%未満では、EVOHペレットに酢酸塩 (C) を所定量含有させることが困難となり、一方0.5重量%を越えると樹脂組成物の成形品に微小フィッシュアイが多発して本発明の目的を達成できない。このとき、0.001～0.1重量%程度のメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル等を含有していても差し支えない。

リン酸化合物 (D) 水溶液の場合には、そのリン酸化合物 (D) 水溶液中のリン酸化合物 (D) の含有量を、EVOHペレットに含有される水と、リン酸化合物 (D) 水溶液に含有される水との合計量100重量部に対して0.0001～0.5重量部（さらには0.0005～0.3重量部、特に0.001～0.1重量部）とする。濃度が0.0001重量%未満では、EVOHペレットにリン酸化合物 (D) を所定量含有させることが困難となり、一方0.5重量部を越えると樹脂組成物の成形品に微小フィッシュアイが多発して本発明の目的を達成できない。このとき、0.001～0.1重量%程度のメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル等を含有していても差し支えない。

そして上記の処理により、EVOHペレットのEVOH100重量部に対し、ホウ素化合物 (B) の場合はその含有量がホウ素換算で0.001～1重量部（さらには0.001～0.5重量部、特に0.002～0.2重量部）、酢酸塩 (C) の場合はその含有量が金属換算で0.001～0.05重量部（さらには0.0015～0.04重量部、特に0.002～0.03重量部）、リン酸化合物 (D) の場合はその含有量がリン酸根換算で0.0005～0.1重量部（さらには0.001～0.05重量部、特に0.002～0.03重量部）を含有させる。これらの化合物の含有量が上記範囲よりも少ないときは、EVOHペレットの成形性が悪くなり、これらの化合物の含有量が上記範囲よりも多いときは、EVOHペレットを成形したときの成形物の外観が低下する。

上記のホウ素化合物（Ｂ）、酢酸塩（Ｃ）またはリン酸化合物（Ｄ）の含有量を調整するには、前述の接触処理時において、ホウ素化合物（Ｂ）、酢酸塩（Ｃ）またはリン酸化合物（Ｄ）の水溶液の濃度や、EVOHペレットの含水率、接触時間、温度、攪拌速度等をコントロールすればよく、特に限定はされない。

かくして、上記の（Ｂ）～（Ｄ）の水溶液で処理されたEVOHペレットは、ついで乾燥工程を経て、製品ペレットとなる。

なお本発明においては、先にも述べたように、このような化合物水溶液による処理をせずに、乾燥処理に供することも可能である。

乾燥処理に供するEVOHペレットは、その含水率を20～80重量%（殊に30～70重量%）になるように調整することが望ましい。含水率が20重量%未満では溶融成形性が不良となる傾向があり、一方80重量%を越えると、乾燥の段階でペレットが融着を起こすことがあるからである。

本発明においては、かかる乾燥方法として種々の乾燥方法を採用することが可能であるが、流動乾燥と静置乾燥を組み合わせる2段階の乾燥を行うこと、すなわち、流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行う方法、または静置乾燥処理後に流動乾燥処理を行う方法、が特に好ましいので、以下においてはかかる乾燥方法について説明する。

ここで言う流動乾燥とは、実質的にEVOHペレットが機械的にもしくは熱風により攪拌分散されながら行われる乾燥を意味する。流動乾燥を行うための乾燥器の例としては、円筒・溝型攪拌乾燥器、円筒乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器などがあげられる。

ここで言う静置乾燥とは、実質的にEVOHペレットが攪拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる乾燥を意味する。静置乾燥を行うための乾燥器の例としては、材料静置型としては回分式箱型乾燥器などがあげられ、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、縦型乾燥器、サイロ乾燥器などがあげられる。

流動乾燥と静置乾燥とは、先にも述べたようにどちらを先に行ってもよく、第1次乾燥として流動乾燥を行った後、第2次乾燥として静置乾燥を行ったり、あるいは第1次乾燥として静置乾燥を行った後、第2次乾燥として流動乾燥を行ってもよいが、通常は前者の方法が好ましい。

以下においては、前者の方法（第1次乾燥として流動乾燥を行った後、第2次乾燥として静置乾燥を行う方法）について説明するが、これに限定されるものではなく、後者の方法も前者の方法に準じればよい。

第1次乾燥における流動乾燥に用いられる加熱ガスとしては、空気または不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等）が用いられる。このときの加熱ガスの温度は95℃以下が適当であり、さらには90～40℃、特に90～55℃が好ましい。加熱ガス温度が95℃を越えると、EVOHペレットが融着を起こすことがある。

このときの乾燥器内の加熱ガスの通過速度は0.7～10m/secとするのが適当であり、さらには0.7～5m/sec、特に1～3m/secが好ましい。通過速度が0.7m/sec未満ではEVOHペレットの融着が起こりやすく、一方10m/secを越えるとEVOHペレットに欠けが発生しやすくなる傾向がある。

また、特にEVOHペレットにホウ素化合物（B）、酢酸塩（C）またはリン酸化合物（D）の少なくとも1つを添加した場合は、ペレット表面を通過する加熱ガスの速度を1～10m/secとし、かつ後述の第2次乾燥ではペレット表面を通過する加熱ガスの速度を1m/sec未満とするか、および／または、第1次乾燥で下記式(1)で示される平均乾燥速度を5～500重量部／時間(hr)とし、かつ第2次乾燥ではその速度を0.1～5重量部／時間(hr)とすることが好ましい。

平均乾燥速度＝

$$(\text{乾燥前の含水量} - \text{乾燥後の含水量}) / \text{乾燥時間 (hr)} \quad (1)$$

(ただし、上記含水量とは、EVOH100重量部に対する含水量(重量部)を示す。)

さらに詳述すれば、上記のように第1次乾燥時にEVOHペレット表面を通過する加熱ガスの速度を1～10m/secに調節することが好ましく、さらには1～5m/sec、特に1～3m/secとすることが好ましい。この速度は、前記の加熱ガスの通過速度の範囲内において上記の条件を満足するようにガスの通過量を調節したり、あるいはEVOHペレットの流動速度を調整すればよい。

また、上記において、第1次乾燥時の平均乾燥速度を5～500重量部／時間(hr)、特に10～300重量部／時間(hr)とすることも好ましく、その速度が5重量部／時間(hr)未満では、乾燥中にEVOHペレットの融着が起こることがあり、一方500重量部／時間(hr)を越えると、得られるEVOHペレットを溶融

成形すると微小フィッシュアイが多発するおそれがある。

流動乾燥の時間は、EVOHペレットの処理量により一概には言えないが、通常は5分～36時間、殊に10分～24時間とすることが多い。

上記の流動乾燥によりEVOHペレットの含水率が5～60重量%（さらには10～55重量%）になるように乾燥を行い、かつ流動乾燥前の含水率より5重量%以上（さらには10～45重量%）低くなるようにすることが好ましい。かかる含水率が5重量%未満では、後述する静置乾燥後の製品を溶融成形した場合に吐出変動が起こりやすく、一方60重量%を越えると、静置乾燥時にペレットの融着が起こりやすく、静置乾燥後の製品ペレットを溶融成形した場合にフィッシュアイが発生することがあり、特にホウ素化合物（B）、酢酸塩（C）またはリン酸化合物（D）を含有させた場合には微小フィッシュアイが多発する傾向にあり、好ましくない。また、流動乾燥前の含水率よりも5重量%未満の含水率の低下でも、上記微小フィッシュアイが多発する傾向にあり、好ましくない。

上記の流動乾燥を行った後、第2次乾燥として静置乾燥が行われる。静置乾燥に用いられる加熱ガスとしては不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等）が用いられる。加熱ガスの温度は、75℃以上、さらには85～150℃とすることが好ましい。温度が75℃未満では、乾燥時間を極端に長くなり、経済的に不利となる。

このときの乾燥器内のガスの通過速度は、1m/sec未満、さらには0.01～0.5m/secとすることが好ましい。通過速度が1m/secを越えると、EVOHペレットを静置状態に保つことが困難となる。

静置乾燥処理の時間も、EVOHペレットの処理量により一概には言えないが、通常は10分～72時間、さらには1～48時間が好ましい。

この第2次乾燥における平均乾燥速度は、0.1～5重量部/時間(hr)、特に0.3～3重量部/時間(hr)とすることが好ましく、この速度が0.1重量部/時間(hr)未満では、ペレットの融着が起こりやすく、また乾燥時間も長くなり、一方5重量部/時間(hr)を越えると、得られるEVOHペレットを溶融成形した場合に微小フィッシュアイが多発するおそれがある。

上記の第2次乾燥（静置乾燥）により、EVOHペレットの含水率が2重量%以下、特に0.001～2重量%（さらには0.01～1重量%）になるようにするのが好ましい。

この含水率が 0.001重量%未満では、ロングラン成形性が低下する傾向にあり、一方含水率が2重量%を越えると、成形物中に発泡が発生しやすくなる。

上に述べた本発明の方法により、熱安定性やロングラン成形性等に優れたEVOHペレットが得られるわけであるが、かかるペレットには、さらに必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、抗菌剤、フィラー、他の樹脂などの添加剤を使用することも可能である。特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を添加することもできる。

またEVOHとして、先にも触れたように、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能であり、このときは、エチレン含有量が5モル%以上異なり、および/または、ケン化度が1モル%以上異なるEVOHのブレンド物を用いると、ガスバリアー性を保持したまま、高延伸時の延伸性、真空圧空成形や深絞り成形などの二次加工性をさらに向上させることができる。

かくして得られたEVOHペレットは、成形物の用途に多用され、溶融成形等により、再ペレット、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成形物等に成形される。またこれらの成形物の粉碎品（回収品を再使用するときなど）や再ペレットを用いて、再び溶融成形に供することもできる。

溶融成形方法としては、押出成形法（Tダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）や射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

また、得られたEVOHペレットは、積層体用途にも多用され、特にEVOHからなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が積層された構造の積層体として用いられる。

この積層体を製造するにあたっては、EVOH層の片面または両面に他の基材を積層する。積層方法としては、たとえばEVOHのフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材にEVOHを溶融押出する方法、EVOHと他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、さらには本発明で得られたEVOHのフィルムやシートと、他の基材からなるフィルムやシートとを、有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法などがあげられる。

共押出の場合の相手側樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独または共重合体、あるいはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂があげられ、またポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどがあげられる。EVOHも共押出可能である。上記の中でも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性（特に強度）の実用性などを考慮すると、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエステルが好適に用いられる。

さらに、本発明で得られるEVOHペレットから一旦フィルム、シート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合においては、前記の熱可塑性樹脂以外に、任意の基材（紙、金属箔、一軸または二軸延伸プラスチックフィルムまたはシート、織布、不織布、金属綿状物、木質材等）が使用可能である。

積層体の層構成は、EVOHの層を a (a_1, a_2, \dots)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層を b (b_1, b_2, \dots) とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、 a/b の2層構造のみならず、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ など任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状では、 a 、 b がバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、あるいは偏心した芯鞘型など任意の組み合わせが可能である。

上記積層体は、そのままでも使用されるが、さらに該積層体の物性を改善するために延伸処理を施すことも好ましい。延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行った方が物性的に良好であり、本発明によれば、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミネーション等の生じない延伸フィルム、延伸シート、延伸ボトル等を得ることができる。

延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などのほか、深絞成形、真空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は、同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は、80～170℃、好ましくは100～160℃の範囲から選ばれる。

延伸が終了した後は、通常は熱固定を行う。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

また、生肉、加工肉、チーズ等を熱収縮包装する用途に用いる場合は、延伸後の熱固定を行わずに製品フィルムとし、これらの生肉、加工肉、チーズ等をフィルムに収納して、50～130℃、ましくは70～120℃で2～300秒程度の熱処理を行って該フィルムを熱収縮させ、密着包装する。

かくして得られた積層体の形状は任意であり、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。また、得られる積層体に対しては、必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

上記のようにして得られたフィルム、シート、容器等は、食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の被包装物を収容する包装材料として特に有用である。

発明を実施するための最良の態様

実 施 例

次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。以下において「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準で表わしたものである。また「MI」とあるのは210℃、荷重2160gの条件で測定したメルトインデックス（g/10分）である。

実施例1

エチレン含有量35モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を50%含むメタノール溶液100部に、該共重合体中の酢酸ビニル基に対して0.017当量の水酸化ナトリウムを含むメタノール150部を供給した。次にメタノール100部に

対して水50部の割合で混合したメタノール／水混合溶剤60部を、共沸点下で供給した。反応温度は、128～140℃、圧力は5 kg/cm²Gであった。得られたEVOHの溶液（樹脂濃度40%）は完全透明な均一溶液で、酢酸ビニル成分のケン化度は99.8モル%であった。

続いて、このEVOH溶液を、10 kg/hr の速度でメタノール5%、水95%よりなる組成の5℃に維持された凝固液83 kgが入った凝固液槽に、孔径0.4 cm、長さ6.0 cm、厚み0.3 cmの円筒形のノズルよりストランド状に押し出し、凝固液中に30秒接触させた後、凝固液槽の端部に付設された引き取りローラーによりストランドを凝固液から引き出した（凝固液／EVOHのストランドの重量比は1000）。ここで、上記のノズル口は10個あり、ストランド数は10本であった。

凝固後のストランドをカッターで切断し、多孔性のペレットを得た。得られたペレットは形状が均一であり、変形物は全くなかった。この多孔性ペレットを温度30℃の水槽中で1時間水洗する操作を4回繰り返して酢酸ナトリウムを除去後、さらに温度30℃の酢酸水中で1時間洗浄を行ってから、乾燥して、目的とするペレット（直径3.8 mm、長さ4 mmの白色のペレット）を得た。上記の製造過程に関し、以下の項目を評価した。

（1）ストランドの評価

①硬化性（硬度）

凝固液中から引き出した直後のストランドの硬度を、JIS K6301に従って、スプリング式硬さ試験器（株式会社島津製作所製）にて測定し、以下のように評価した。

○：30以上

△：25～30未満

×：25未満

②ストランドの切れ

ストランド10本のうち、72時間運転中にストランドが切れる本数を測定した。

③ペレットサイズの精度

100個のペレットの径および長さをノギスで測定し、ペレットの径および長さが±0.2 mmの範囲に入るペレットの割合を測定し、以下のように評価した。

◎： 95%以上

○： 80～95%未満

△： 60～80%未満

×： 60%未満

実施例 2

実施例 1 において、凝固液の量を調整して凝固液/EVOHストランドの重量比を5000とした以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 3

実施例 1 において、ストランドと凝固液の接触時間を5分とし、凝固液/EVOHストランドの重量比を100とした以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 4

実施例 1 において、ストランドと凝固液の接触時間を20秒とし、凝固液/EVOHストランドの重量比を1490とした以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 1

実施例 1 において、凝固液量を減らして凝固液/EVOHストランドの重量比を30とした以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 2

実施例 1 において、凝固液量を増やして凝固液/EVOHストランドの重量比を12000とした以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 1～4、比較例 1～2 の評価結果を表 1 に示す。

(表 1)

	硬化性 (硬度)	ストランド の切れ (回)	ペレット サイズの精度
実施例 1	○	0	○
実施例 2	○	0	○
実施例 3	○	0	○
実施例 4	○	0	○
比較例 1	×	8	×
比較例 2	○	0	×

実施例 5

エチレン含量 35 モル% のエチレン-酢酸ビニル共重合体を 50 % 含むメタノール溶液 100 部に、該共重合体中の酢酸ビニル基に対して 0.017 当量の水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液 150 部を供給し、118～130℃、圧力 4 kg/cm²G にて、30 分間ケン化反応を行った。得られた EVOH (ケン化度 99.8 モル%) のメタノール溶液の樹脂分濃度は 30 % であった。

次に、含水率 62.5% のメタノール水溶液 60 部を、上記の EVOH のメタノール溶液に共沸下で供給し、100～110℃、圧力 3 kg/cm²G にて、EVOH のメタノール/水溶液中の樹脂分濃度が 40 % になるまでメタノールを留出させ、完全透明なメタノール/水均一溶液を得た。

続いて、得られた EVOH のメタノール/水溶液を、酢酸を 50 ppm 含有する水/メタノール溶液 (重量比 95/5) よりなる 5℃ に維持された凝固液槽に、内径 0.3cm、長さ 6.0cm の円筒形状のノズルより 10 kg/hr の速度でストランド状に押し出し、凝固液槽の端部に付設された引き取りローラーにより、凝固液中の滞留時間が 3 分となるように生成ストランドを凝固液から引き出した。ここで、上記のノズル口は 10 個あり、ストランド数は 10 本であった。

凝固後のストランドをカッターで切断し、多孔性のペレットを得た。得られたペレットは形状が均一であり、変形物は全くなかった。このペレットを温度 30℃ の水槽中で 1 時間水洗する操作を 4 回繰り返して酢酸ナトリウムを除去後、さらに温度 30℃ の酢酸水中で 1 時間洗浄を行った後、乾燥して、目的とするエチ

レン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット（平均直径 3.8mm、平均長さ 4mmの円筒形状の白色ペレット）を得た。

上記の製造過程で以下の項目を評価した。

（１）ストランドの評価

①硬化時間

凝固液中に浸漬されているストランドを経時を追って取り出し、硬度が 30 になるまでの時間を測定して、以下のように評価した。なお硬度の測定は、J I S K 6 3 0 1 に従って、スプリング式硬さ試験器（株式会社島津製作所製）を用いて行った。

○： 40 秒未満

△： 40 秒以上 60 秒未満

×： 60 秒以上

②ストランドの切れ

ストランド 10 本のうち、120 時間運転中にストランドが切れる本数を測定した。

③ペレットのサイズ精度

100 個のペレットの径および長さをノギスで測定し、ペレットの径が $3.8 \pm 0.2\text{mm}$ で長さが $4\text{mm} \pm 0.2\text{mm}$ の範囲に入るペレットの割合を測定し、以下のように評価した。

◎： 95 % 以上

○： 90 % 以上 95 % 未満

△： 80 % 以上 90 % 未満

×： 80 % 未満

実施例 6

実施例 5 において、凝固液中の酢酸の含有量を 1000 ppm とした以外は、実施例 5 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 7

実施例 5 において、凝固液として酢酸メチルを用いた以外は、実施例 5 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 8

実施例 5 において、酢酸に代えてプロピオン酸を用いた以外は、実施例 5 と同

様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 9

実施例 5 において、酢酸に代えて酢酸メチルを 50 ppm 用いた以外は、実施例 5 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 10

実施例 9 において、凝固液組成を調整して、凝固液中の酢酸メチルの含有量を 1000 ppm とした以外は、実施例 9 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 11

実施例 5 において、酢酸に代えて酢酸ナトリウムを 100 ppm 用いた以外は、実施例 5 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 12

実施例 11 において、凝固液組成を調整して、凝固液中の酢酸ナトリウムの含有量を 400 ppm とした以外は、実施例 11 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 3

実施例 5 において、凝固液中の酢酸の含有量を 0 ppm とした以外は、実施例 5 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 4

実施例 5 において、凝固液中の酢酸の含有量を 20000 ppm とした以外は、実施例 5 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 5

実施例 9 において、凝固液中の酢酸メチルの含有量を 0 ppm とした以外は、実施例 9 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 6

実施例 9 において、凝固液中の酢酸メチルの含有量を 70000 ppm とした以外は、実施例 9 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 7

実施例 11 において、凝固液中の酢酸ナトリウムの含有量を 0 ppm とした以外は、実施例 11 と同様にペレットを製造し、同様に評価した。

比較例 8

実施例 11 において、凝固液中の酢酸ナトリウムの含有量を 20000 ppm とした以外は、実施例 11 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価した。

実施例 5～12、比較例 3～8 の評価結果を表 2 に示す。なお、これらの実施例 5～12 および比較例 3～8 においては、凝固液/EVOH スtrand の重量比は全て 300 とした。

(表 2)

	硬化時間	ストランド の切れ(回)	ペレット サイズの精度
実施例 5	○	0	◎
実施例 6	○	0	◎
実施例 7	○	0	◎
実施例 8	○	0	○
実施例 9	○	0	◎
実施例 10	○	0	◎
実施例 11	○	0	◎
実施例 12	○	0	◎
比較例 3	×	1	○
比較例 4	×	2	×
比較例 5	×	1	○
比較例 6	×	2	×
比較例 7	×	1	○
比較例 8	×	2	×

実施例 13

EVOH [エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.5 モル%、MI が 12] (A) の水/メタノール (重量比 40/60) 溶液 (60℃、EVOH 濃度 45%) を、5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状 (直径 4 mm、長さ 4 mm) の EVOH を得、さらにその

EVOHペレットを30℃の温水に投入し、約4時間攪拌を行って、含水率50%の多孔性析出物（平均4 μ m径のマイクロボラスが均一に存在）を得た。

ついで、得られた多孔性析出物100部を0.08%のホウ酸（B）水溶液200部に投入し（全水分100部に対してホウ酸（B）が0.064部）、30℃で5時間攪拌して、EVOH（A）およびホウ素化合物（B）からなる樹脂組成物〔EVOH（A）100部に対してホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.038部含有〕を得た。

得られた樹脂組成物（多孔性のペレット）を、下記の方法により乾燥処理した。

〈流動乾燥工程〉

上記で得られた樹脂組成物を、回分式流動層乾燥器（塔型）を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら約3時間乾燥して、含水率20%の樹脂組成物を得た。流動乾燥前の樹脂組成物の含水率は50%であるので、流動乾燥前後の樹脂組成物の含水率差は30%である。

〈静置乾燥工程〉

上記流動乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、125℃の窒素ガスで約18時間乾燥し、含水率0.3%の目的とする樹脂組成物〔EVOH（A）100部に対してホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.038部含有〕を得た。

〈積層体への成形〉

ついで、得られた樹脂組成物をフィードブロック5層Tダイを備えた多層押出装置に供給して、ポリエチレン層（三菱化学株式会社製「ノバテックLD LF 525H」）／接着樹脂層（三菱化学株式会社製「モディックAP240H」）／樹脂組成物層／接着樹脂層（同左）／ポリエチレン層（同左）の3種5層の多層積層体（厚みが50／10／20／10／50（ μ m））を得て、下記の要領で直径が0.1mm未満の微細なフィッシュアイの発生およびロングラン成形性の評価を行った。

（フィッシュアイ）

上記の成形直後のフィルム（10cm×10cm）について、直径が0.01以上0.1mm未満のフィッシュアイの発生状況を目視観察して、以下の通り評価した。

◎：0～3個

○: 4 ~ 10 個

△: 11 ~ 50 個

×: 51 個以上

(ロングラン成形性)

また、上記の成形を10日間連続に行ったときの成形フィルムについて、同様にフィッシュアイの増加状況を目視観察して、以下の通り評価した。

○: 増加は認められなかった

△: 若干の増加が認められた

×: 著しい増加が認められた

実施例 14

EV OH [エチレン含有量40モル%、ケン化度99.0モル%、MIが6] (A) の水/メタノール (水/メタノール=20/80混合重量比) 溶液 (60℃) を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状 (直径4mm、長さ4mm) のEV OHを得、さらにそのEV OHペレットを30℃の温水で洗浄後、酢酸水溶液中に投入し、約2時間攪拌を行って、含水率55%の多孔性析出物 (平均5μm径のマイクロポラスが均一に存在) を得た。

ついで、得られた多孔性析出物100部を0.05%のホウ砂 (四ホウ酸ナトリウム10水塩) (B) 水溶液300部に投入し (全水分100部に対してホウ砂 (B) が0.42部)、30℃で5時間攪拌して、EV OH (A) およびホウ素化合物 (B) からなる樹脂組成物ペレット [EV OH (A) 100部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で0.032部含有] を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、下記の方法により乾燥処理した。

〈流動乾燥工程〉

上記で得られた樹脂組成物ペレットを、流動層乾燥器 (連続横型多室式) を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら約3時間乾燥して、含水率20%の樹脂組成物を得た。流動乾燥前の樹脂組成物の含水率は55%であるので、流動乾燥前後の樹脂組成物の含水率差は35%である。

〈静置乾燥工程〉

上記流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器 (通気式) を用いて、120℃の窒素ガスで約24時間乾燥して、含水率0.2%の目的とする

樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.032部含有] を得た。

実施例 15

実施例 13 において、乾燥処理方法を以下の如く変えて乾燥処理を行った以外は同様に、目的とする樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.038部含有] を得た。

〈静置乾燥工程〉

得られた樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器 (通気式) を用いて、70℃の窒素ガスで約5時間乾燥して、含水率30%の樹脂組成物ペレットを得た。静置乾燥前の樹脂組成物ペレットの含水率は50%であり、静置乾燥前後の樹脂組成物ペレットの含水率差は20%であった。

〈流動乾燥工程〉

上記静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器 (通気式) を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥して、含水率 0.2%の目的とする樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.038部含有] を得た。

実施例 16

EVOH [エチレン含有量30モル%、ケン化度99.6モル%、MIが12] (A) の水/メタノール (重量比50/50) 溶液 (60℃) を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状 (直径4mm、長さ5mm) のEVOHを得、さらに該EVOHペレットを30℃の温水で洗浄後、酢酸水溶液中に投入し、約2時間攪拌を行って、含水率50%の多孔性析出物 (平均4μm径のミクロポーラスが均一に存在) を得た。

ついで、得られた多孔性析出物100部を0.06%の二ホウ酸ナトリウム (B) 水溶液250部に投入し、30℃で約4時間攪拌して、EVOH (A) および二ホウ酸ナトリウム (B) からなる樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で0.02部含有] を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、下記の方法により乾燥処理した。

〈静置乾燥工程〉

得られた樹脂組成物ペレットを、回分式通気流箱型乾燥器を用いて、70℃の窒素ガスで約8時間乾燥して、含水率25%の樹脂組成物ペレットを得た。静置

乾燥前の樹脂組成物の含水率は50%であるので、静置乾燥前後の樹脂組成物の含水率差は25%である。

〈流動乾燥工程〉

上記静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレットを、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、125℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥して、含水率0.3%の目的とする樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対してホウ素化合物(B)をホウ素換算で0.02部含有]を得た。

実施例17

実施例13で得られた多孔性析出物100部を0.05%の酢酸カルシウム(B)水溶液200部に投入し(全水分100部に対して酢酸カルシウム(B)が0.04部)、30℃で5時間攪拌して、EVOH(A)および酢酸塩(B)からなる樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対して酢酸塩(B)をカルシウム換算で0.008部含有]を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、実施例13と同様の方法により乾燥処理して含水率0.3%の目的とする樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対して、酢酸塩(B)をカルシウム換算で0.008部含有]を得た。

実施例18

実施例14で得られた多孔性析出物100部を0.06%の酢酸カリウム(B)水溶液300部に投入し(全水分100部に対して酢酸カリウム(B)が0.05部)、30℃で5時間攪拌して、EVOH(A)および酢酸塩(B)からなる樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対して酢酸塩(B)をカリウム換算で0.01部含有]を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、実施例14と同様の方法により乾燥処理して、含水率0.2%の目的とする樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対して酢酸塩(B)をカリウム換算で0.01部含有]を得た。

実施例19

実施例17において、乾燥処理方法を以下のように変えて乾燥処理を行った以外は同様にして、目的とする樹脂組成物ペレットを得た。

〈静置乾燥工程〉

得られた樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、70℃の窒素ガスで、約5時間乾燥して、含水率30%の樹脂組成物ペレットを得

た。静置乾燥前の樹脂組成物の含水率は50%であり、静置乾燥前後の樹脂組成物ペレットの含水率差は20%であった。

〈流動乾燥工程〉

上記静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら、約18時間乾燥して、含水率0.2%の目的とする樹脂組成物ペレットを得た。

実施例20

実施例16で得られた多孔性析出物100部を0.06%の酢酸ナトリウム（B）水溶液250部に投入し、30℃で約4時間攪拌して、EVOH（A）および酢酸塩（B）からなる樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をナトリウム換算で0.015部含有]を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを実施例16と同様の方法により乾燥処理して、含水率0.3%の目的とする樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をナトリウム換算で0.015部含有]を得た。

実施例21

実施例13で得られた多孔性析出物100部を0.06%のリン酸二水素マグネシウム（B）水溶液200部に投入し（全水分100部に対してリン酸二水素マグネシウム（B）が0.048部）、30℃で5時間攪拌して、EVOH（A）およびリン酸化合物（B）からなる樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で0.012部含有]を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、実施例13と同様の方法により乾燥処理して、含水率0.3%の目的とする樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で0.012部含有]を得た。

実施例22

実施例14で得られた多孔性析出物100部を0.007%のリン酸二水素カルシウム（B）水溶液300部に投入し（全水分100部に対してリン酸二水素カルシウム（B）が0.006部）、30℃で5時間攪拌して、EVOH（A）およびリン酸化合物（B）からなる樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で0.002部含有]を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、実施例14と同様の方法により乾燥処理して、含水率0.2%の目的とする樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に

対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で 0.002部含有]を得た。

実施例 2 3

実施例 2 1 において、乾燥処理方法を以下の如く変えて乾燥処理した以外は同様に、目的とする樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で 0.011部含有]を得た。

〈静置乾燥工程〉

得られた樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、70℃の窒素ガスで約5時間乾燥して、含水率30%の樹脂組成物ペレットを得た。静置乾燥前の樹脂組成物ペレットの含水率は50%であり、静置乾燥前後の樹脂組成物ペレットの含水率差は20%であった。

〈流動乾燥工程〉

上記静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら、約18時間乾燥して、含水率0.2%の目的とする樹脂組成物ペレットを得た。

実施例 2 4

実施例 2 1 において、リン酸二水素マグネシウム（B）に代えて、リン酸二水素ナトリウム0.03部を用いて、EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で 0.009部含有する乾燥前の樹脂組成物ペレットを得、かつ乾燥処理方法を以下の如く変えて乾燥処理を行った以外は同様に、目的とする樹脂組成物ペレットを得た。

〈静置乾燥工程〉

得られた樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、70℃の窒素ガスで約5時間乾燥して、含水率30%の樹脂組成物ペレットを得た。静置乾燥前の樹脂組成物ペレットの含水率は50%であり、静置乾燥前後の樹脂組成物ペレットの含水率差は20%であった。

〈流動乾燥工程〉

上記静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレットを、回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥して、含水率0.2%の目的とする樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物（B）をリン酸根換算で 0.009部含有]を得た。

実施例 2 5

実施例 16 で得られた多孔性析出物 100 部を 0.06% のリン酸二水素マグネシウム (B) 水溶液 250 部に投入し、30℃で約 4 時間攪拌して、EVOH (A) およびリン酸二水素マグネシウム (B) からなる樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 重量部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で 0.010 部含有] を得た。

得られた樹脂組成物ペレットを、実施例 16 と同様の方法により乾燥処理して、含水率 0.3% の目的とする樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で 0.010 部含有] を得た。

比較例 9

実施例 13 において、EVOH (A) の多孔性析出物の含水率を 10% に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.044 部含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は 6% であり静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対して、ホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.044 部含有] の最終含水率は 0.1% であった。

比較例 10

実施例 13 において、EVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物の含水率を 90% に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.011 部含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は 30% であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対してホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.011 部含有] の最終含水率は 0.3% であった。

比較例 11

実施例 13 において、全水分 100 部に対してホウ素化合物 (B) を 0.0005 部に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対して、ホウ素化合物 (B) をホウ素換算で 0.0003 部含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は 20% であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100 部に対してホウ素化合物

物（B）をホウ素換算で0.0005部含有]の最終含水率は0.3%であった。

比較例 12

実施例 13において、全水分100部に対してホウ素化合物（B）を1部に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対してホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.1部含有]を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は20%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対してホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.1部含有]の最終含水率は0.3%であった。

比較例 13

実施例 17において、EVOH（A）の多孔性析出物の含水率を10%に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をカルシウム換算で0.01部含有]を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は6%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をカルシウム換算で0.01部含有]の最終含水率は0.1%であった。

比較例 14

実施例 17において、EVOH（A）のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物の含水率を90%に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をカルシウム換算で0.005部含有]を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は30%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をカルシウム換算で0.005部含有]の最終含水率は0.3%であった。

比較例 15

実施例 17において、全水分100部に対する酢酸塩（B）を0.0005部に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット[EVOH（A）100部に対して酢酸塩（B）をカルシウム換算で0.0006部含有]を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は20%であり、静置

乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対して酢酸塩 (B) をカルシウム換算で0.0006部含有] の最終含水率は 0.3%であった。

比較例 16

実施例 17において、全水分 100部に対する酢酸塩 (B) を1部に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対して酢酸塩 (B) をカルシウム換算で 0.1部含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は20%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対して酢酸塩 (B) をカルシウム換算で 0.1部含有] の最終含水率は 0.3%であった。

比較例 17

実施例 21において、EVOH (A) の多孔性析出物の含水率を10%に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で 0.024部含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は6%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で 0.024部含有] の最終含水率は 0.1%であった。

比較例 18

実施例 21において、EVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物の含水率を90%に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で 0.002部含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は30%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で 0.002部含有] の最終含水率は 0.3%であった。

比較例 19

実施例 21において、全水分 100部に対するリン酸化合物 (B) を 0.00005に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット [EVOH (A) 100部に対してリン酸化合物 (B) をリン酸根換算で0.0001部以下含有] を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は20%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対してリン酸化合物(B)をリン酸根換算で0.0001部以下含有]の最終含水率は0.3%であった。

比較例20

実施例21において、全水分100部に対するリン酸化合物(B)を2部に調整した以外は同様にして、樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対してリン酸化合物(B)をリン酸根換算で0.25部含有]を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物ペレットの含水率は20%であり、静置乾燥処理後の樹脂組成物ペレット[EVOH(A)100部に対してリン酸化合物(B)をリン酸根換算で0.25部含有]の最終含水率は0.3%であった。

実施例13～25、比較例9～20で得た乾燥後のペレットの評価結果を表3にまとめて示す。これら実施例13～25、比較例9～20において、凝固液/ストランドの重量比は、全て500に設定した。

(表 3)

	フィッシュ アイ	ロングラン 成形性
実施例 1 3	○	○
実施例 1 4	○	○
実施例 1 5	○	○
実施例 1 6	○	○
実施例 1 7	○	○
実施例 1 8	○	○
実施例 1 9	○	○
実施例 2 0	○	○
実施例 2 1	○	○
実施例 2 2	○	○
実施例 2 3	○	○
実施例 2 4	○	○
実施例 2 5	○	○
比較例 9	×	△
比較例 1 0	△	×
比較例 1 1	○	×
比較例 1 2	×	×
比較例 1 3	×	△
比較例 1 4	△	×
比較例 1 5	○	×
比較例 1 6	×	×
比較例 1 7	×	△
比較例 1 8	△	×
比較例 1 9	○	×
比較例 2 0	×	×

実施例 26

液温 50℃ に調整した EVOH [エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.5 モル%] のメタノール/水 (重量比 50/50) 溶液を、ノズルより 5℃ に維持された水槽にストランド状に押し出した。凝固終了後、水槽の端部に付設された引き取りローラーを経て、ストランド状物をカッターで切断し、直径 4 mm、長さ 4 mm のペレット (1) を得、さらに該ペレット (1) を 30℃ の温水中に投入して 4 時間攪拌して、含水率 50% の EVOH ペレット (2) を得た後、該ペレット (2) を 0.2% ホウ酸水溶液に投入し、30℃ で 5 時間攪拌して、含水率 50% のペレット (3) を得た。該ペレット (3) 中のホウ酸含有量は、EVOH 100 部に対して 0.03 部 (ホウ素換算) であった。該ペレット (3) を、下記の第 1 次乾燥工程および第 2 次乾燥工程を経て乾燥ペレットとした。

〈第 1 次乾燥工程〉

回分式塔型流動層乾燥器にて、75℃ の窒素ガスをペレット (3) 表面を 2.0 m/sec の速度で通過させることにより 3 時間乾燥して、含水率 20% のペレット (4) を得た。第 1 次乾燥前後の含水率差は 30% であった。

〈第 2 次乾燥工程〉

ついで、上記ペレット (4) を、回分式通気流箱型乾燥器により、125℃ の窒素ガスでペレット表面を 0.3m/sec の速度で通過させることにより 18 時間乾燥を行って、含水率 0.3% の乾燥ペレットを得た。

〈積層体への成形〉

得られた乾燥ペレットを、フィードブロック 5 層 T ダイを備えた多層押出装置に中間層として供給して、ポリエチレン (三菱化学株式会社製「ノバテック LD LF 525 H」)、接着樹脂 (三菱化学株式会社製「モディック AP 240 H」) を用いて、以下の条件でポリエチレン層/接着樹脂層/上記 EVOH 層/接着樹脂層/ポリエチレン層 (厚み 50/10/20/10/50 μm) の 3 種 5 層の多層積層体 (フィルム) を作製して、以下のようにフィッシュアイを測定して評価した。また、96 時間連続運転を行って、その時の EVOH 押出機のトルク変動、EVOH 層の膜厚変化を評価した。

(押出条件)

・ E V O H 押出機

スクリュウ内径	32 mm
L/D	28
スクリュウ圧縮比	3.2
シリンダー温度	C ₁ : 200℃、 C ₂ : 220℃ C ₃ : 220℃、

・ ポリエチレン押出機

スクリュウ内径	65 mm
シリンダー	C ₁ : 190℃ C ₂ : 210℃ C ₃ : 220℃、 C ₄ : 220℃

・ 接着樹脂押出機

スクリュウ内径	32 mm
シリンダー温度	C ₁ : 190℃ C ₂ : 220℃ C ₃ : 220℃、
多層ダイス	フィードブロックタイプ
ダイ巾	650 mm
ダイ温度	H : 220℃ D : 220℃

(フィッシュアイの測定)

上記の成形直後のフィルム (10 cm×10 cm) の微小フィッシュアイの発生状況を目視観察して、以下の通り評価した。

◎: 0～3個

○: 4～10個

△: 11～50個

×: 51個以上

(トルク変動)

連続製膜中のEVOH押出機のモーター負荷（スクリー回転数40rpm）でのスクリートルクA（アンペア）の変動を、以下の通り評価した。

○：5%未満の変動

△：5～10%未満の変動

×：10%以上の変動

（EVOH層膜厚変化）

1時間毎にフィルムを採取してMD方向の断面を顕微鏡で観察して、EVOH層の厚みを測り、20μmを中心値として変動比を求めて、以下の通り評価した。

○：±5%未満の変動比

△：±5～±10%未満の変動比

×：±10%以上の変動比

実施例27

実施例26で第一次乾燥工程の乾燥器として流動層乾燥器（連続横型多室式）を使用して、窒素ガスをペレット（3）表面を1.5m/secの速度で通過させた以外は同様にして、含水率22%のペレット（4）を得た。第1次乾燥前後の含水率差は28%であった。第2次乾燥工程も実施例26と同様に実施し、含水率0.3%の乾燥ペレットを得た。

実施例28

実施例26で第2次乾燥工程で、ペレット（4）を、回分式回転乾燥器を使用して、125℃の窒素ガスでペレット表面を0.08m/secの速度で通過させた以外は同様にして、含水率0.3%の乾燥ペレットを得た。

実施例29

実施例26で0.2%ホウ酸水溶液の代わりに0.03%酢酸カルシウム水溶液を用いて同様に処理した。乾燥前のペレット中の酢酸カルシウム含有量は、EVOH100部に対して0.0075部（カルシウム換算）であった。実施例26と同様に第1次乾燥、第2次乾燥を実施し、含水率0.3%の乾燥ペレットを得た。

実施例30

実施例26で0.2%ホウ酸水溶液の代わりに0.02%リン酸二水素マグネシウム水溶液を用いて同様に処理した。乾燥前のペレット中のリン酸二水素マグネシウム含有量は、EVOH100部に対して0.018部（リン酸根換算）であった。実施例

26と同様に第1次乾燥、第2次乾燥を実施し、含水率0.3%の乾燥ペレットを得た。

実施例31

実施例26と同様にしてペレット(2)を得、ホウ酸処理を行わずに、実施例26と同様の第1次乾燥、第2次乾燥を行い、含水率0.3%の乾燥ペレットを得た。

実施例32

実施例26と同様にしてペレット(2)を得た後、該ペレット(2)を0.2%ホウ酸水溶液に投入し、30℃で5時間攪拌して、含水量100部(EVOH100部に対して)のペレット(3)を得た。該ペレット(3)中のホウ酸含有量は、EVOH100部に対して0.03部(ホウ素換算)であった。該ペレット(3)を、下記の第1次乾燥工程および第2次乾燥工程を経て乾燥ペレットとした。

〈第1次乾燥工程〉

回分式流動層乾燥器にて75℃の窒素ガスで3時間乾燥を行って、含水量25部(EVOH100部に対して)のペレット(4)を得た。このときの平均乾燥速度は25部/時間(hr)であった。

〈第2次乾燥工程〉

ついで、上記ペレット(4)を、回分式通気流箱型乾燥器により、125℃の窒素ガスで18時間乾燥して、含水量0.3部(EVOH100部に対して)のペレット(4)を得た。このときの平均乾燥速度は1.37部/時間(hr)であった。

実施例33

実施例32で第1次乾燥工程の乾燥温度を85℃、乾燥時間を1.5時間に変更して平均乾燥速度を50部/時間(hr)とした以外は、同様に実施して、含水量0.3部(EVOH100部に対して)の乾燥ペレットを得た。

実施例34

実施例32の第2次乾燥工程で、乾燥温度を115℃、乾燥時間を28時間に変更して平均乾燥速度を0.9部/時間(hr)とした以外は、同様に実施して、含水量0.3部(EVOH100部に対して)の乾燥ペレットを得た。

実施例35

実施例32で0.2%ホウ酸水溶液の代わりに0.03%酢酸カルシウム水溶液を用

いて、同様に処理した。乾燥前のペレット中の酢酸カルシウム含有量は、EVOH 100部に対して0.0075部（カルシウム換算）であった。実施例32と同様に第1次乾燥、第2次乾燥を実施し、乾燥ペレットを得た。

実施例36

実施例32で0.2%ホウ酸水溶液の代わりに0.02%リン酸二水素マグネシム水溶液を用いて、同様に処理した。乾燥前のペレット中のリン酸二水素マグネシム含有量は、EVOH 100部に対して0.018部（リン酸根換算）であった。実施例32と同様に第1次乾燥、第2次乾燥を実施し、乾燥ペレットを得た。

実施例37

実施例32と同様にしてペレット(2)を得、ホウ酸処理を行わずに、実施例1と同様の第1次乾燥、第2次乾燥を行い、乾燥ペレットを得た。

比較例21

実施例26の第1次乾燥工程で、窒素ガスをペレット(3)表面を0.3m/secの速度で通過させた以外は同様にして、含水率40%のペレット(4)を得た。第1次乾燥前後の含水率差は10%であった。第2次乾燥工程も実施例26と同様に実施し、含水率0.6%の乾燥ペレットを得た。

比較例22

実施例26の第1次乾燥工程で、窒素ガスをペレット(3)表面を1.5m/secの速度で通過させた以外は同様にして、含水率3.0%のペレット(4)を得た。第1次乾燥前後の含水率差は47%であった。第2次乾燥工程も実施例26と同様に実施し、含水率0.1%の乾燥ペレットを得た。

比較例23

実施例26において、第2次乾燥工程の通過速度を2.0m/secとして、含水率0.1%の乾燥ペレットを得た。

比較例24

実施例32の第1次乾燥工程で乾燥温度を40℃、乾燥時間を25時間に変更して平均乾燥速度を3部/時間(hr)とした以外は、同様に実施して、含水量0.3部（EVOH 100部に対して）の乾燥ペレットを得た。

比較例25

実施例32の第1次乾燥工程で乾燥温度を125℃、乾燥時間を0.14時間に変更して平均乾燥速度を550部/時間(hr)とした以外は、同様に実施して、含水

量 0.1部 (EVOH100部に対して) の乾燥ペレットを得た。

比較例 26

実施例 32 で第 2 次乾燥工程で、乾燥温度を 88℃、乾燥時間を 480 時間に変更して平均乾燥速度を 0.05 部/時間 (hr) とした以外は、同様に実施して、含水量 1 部 (EVOH100部に対して) の乾燥ペレットを得た。

比較例 27

実施例 32 で第 2 次乾燥工程で、乾燥温度を 155℃、乾燥時間を 4.5 時間に変更して平均乾燥速度を 5.5 部/時間 (hr) とした以外は、同様に実施して、含水量 0.25 部 (EVOH100部に対して) の乾燥ペレットを得た。

実施例 26～37、比較例 21～27 で得た乾燥ペレットの評価結果を表 4 に示す。これら実施例 26～37、比較例 21～27 において、凝固液/ストランドの重量比は全て 800 に設定した。

(表 4)

	フィッシュ アイ	トルク 変動	膜厚変化
実施例 2 6	○	○	○
実施例 2 7	○	○	○
実施例 2 8	○	○	○
実施例 2 9	○	○	○
実施例 3 0	○	○	○
実施例 3 1	○	○	○
実施例 3 2	○	○	○
実施例 3 3	○	○	○
実施例 3 4	○	○	○
実施例 3 5	○	○	○
実施例 3 6	○	○	○
実施例 3 7	○	○	○
比較例 2 1	×	△	△
比較例 2 2	△	×	×
比較例 2 3	○	×	×
比較例 2 4	×	△	△
比較例 2 5	○	×	×
比較例 2 6	○	×	×
比較例 2 7	○	×	×

産業上の利用可能性

本発明にあつては、EVOHの溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、ついで該ストランドを切断してペレットを連続的に製造する方法において、凝固液とEVOHのストランドとの重量比（凝固液／EVOHのストランド）を50～10000に設定したので、連続的にしかもサイズの精度が優れたEVOHペレットが製造可能であり、かつこのEVOHペレットは溶融成形性に

優れている。特にこのEVOHペレットは多層積層体としたときの熔融成形性に優れているので、各種の積層体としたときに直径が0.1mm未満の微細なフィッシュアイの発生がなく、食品や医薬品、農薬品、工業薬品などを包装するフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用であり、また特に延伸を伴う二次加工製品等に好適に用いることができる。

請求の範囲

1. エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を凝固液中にストランド状に連続的に押し出し、ついで該ストランドを切断してペレットを連続的に製造する方法において、凝固液の重量Xと、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のストランドの重量Yとの比 X/Y を50～10000に設定することを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

2. 凝固液中に、カルボン酸を1～10000ppm、カルボン酸エステルを1～50000ppm、またはカルボン酸塩を1～15000ppm含有させることを特徴とする請求項1記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

3. 凝固液が水または水/メタノール混合溶媒であることを特徴とする請求項1または2記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

4. 連続的に製造されたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの含水率を20～80重量%に調整した後、ホウ素化合物(B)、酢酸塩(C)およびリン酸化合物(D)よりなる群れから選ばれた少なくとも1種の化合物の水溶液と接触させ、かつ、

ホウ素化合物(B)水溶液の場合には、そのホウ素化合物(B)水溶液中のホウ素化合物(B)の含有量を、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットに含有される水と、ホウ素化合物(B)水溶液に含有される水との合計量100重量部に対して0.001～0.5重量部とし、

酢酸塩(C)水溶液の場合には、その酢酸塩(C)水溶液中の酢酸塩(C)の含有量を、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットに含有される水と、酢酸塩(C)水溶液に含有される水との合計量100重量部に対して0.001～0.5重量部とし、

リン酸化合物(D)水溶液の場合には、そのリン酸化合物(D)水溶液中のリン酸化合物(D)の含有量を、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットに含有される水と、リン酸化合物(D)水溶液に含有される水との合計量100

重量部に対して0.0001～0.5重量部とすること

を特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

5. 請求項1～4のいずれか1つに記載の製造法により得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを、さらに、静置乾燥と流動乾燥を組み合わせ乾燥処理を行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

6. 流動乾燥を行った後、静置乾燥を行い、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの含水率が流動乾燥前で20～80重量%、流動乾燥後で5～60重量%であり、かつ流動乾燥前後のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの含水率差が5重量%以上であることを特徴とする請求項5記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B29B9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B29B9/00-9/16Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-288408, A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 20 November, 1989 (20. 11. 89), Claims ; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP, 7-258331, A (Toyo Engineering Corp.), 9 October, 1995 (09. 10. 95), Claims (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
2 December, 1998 (02. 12. 98)Date of mailing of the international search report
15 December, 1998 (15. 12. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ B29B 9/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ B29B 9/00-9/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-1998年

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP1-288408, A (三井・デュポンポリケミカル株式会社), 20. 11月. 1989 (20. 11. 89), 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP7-258331, A (東洋エンジニアリング株式会社), 9, 10月, 1995 (09, 10, 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 12. 98

国際調査報告の発送日

15.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅谷 光雄

4F

7619

電話番号 03-3581-1101 内線 3430